

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-325436
 (43)Date of publication of application : 10.12.1996

(51)Int.Cl. C08L 63/00
 C08L 63/00
 C08J 7/00
 H05K 3/00
 H05K 3/46

(21)Application number : 07-135089 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 01.06.1995 (72)Inventor : OGAWA NOBUYUKI
 SHIMIZU HIROSHI
 SHIBATA KATSUJI
 NAKASO AKISHI

(54) ETCHANT FOR CURED EPOXY RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the removal of an unmodified epoxy resin without using concentrated sulfuric acid, chromic acid, etc., by using an alcohol solvent and water to adjust the composition of an etchant for a specific cured epoxy resin.

CONSTITUTION: A bifunctional epoxy resin is mixed with a halogenated dihydric phenol such as a halogenated (alkylated) dihydric phenol in such a ratio that the proportion of the epoxy groups to the phenolic hydroxyl groups is 1/0.9 to 1/1.1. This mixture is thermally polymerized in an amide or ketone solvent having a b.p. of 130° C or higher in the presence of an etherification catalyst to obtain an epoxy resin (A) having a mol.wt. of 100,000 or higher and capable of forming a film. The ingredient (A) is compounded with a crosslinking agent (B) consisting of a masked isocyanate and a polyfunctional epoxy resin, an amide solvent (C), an alcohol solvent solution (D) of 0.5-40wt.% alkali metal compound and water (E). The amounts of the ingredients (B), (C), (D), and (E) are 20-100wt.%, 30-89%, 1-60wt.%, and 10-30wt.%, respectively, based on the ingredient (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.10.1998
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3286115
 [Date of registration] 08.03.2002
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES * JP 08-325436 A

JPO and NCIPPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols Under existence of a catalyst, A with a molecular weight of 100,000 or more which has the film organization potency which heats and carried out the polymerization epoxy polymer. It is the etching reagent which carries out etching removal of the hardened material of the thermosetting epoxy resin constituent which consists of a cross linking agent and a polyfunctional epoxy resin. The presentation 30 - 89% of amide system solvents, 1 - 60 % of the weight of alcoholic system solvent solutions adjusted so that the concentration of an alkali metal compound and an alkali metal compound may become 0.5 - 40 % of the weight, the etching reagent of the epoxy resin hardened material characterized by consisting of 10 - 30 % of the weight of water.

[Claim 2] The etching reagent of the epoxy resin hardened material according to claim 1 with which an amide system solvent is characterized by being N,N-dimethylacetamide or a N-methyl-2-pyrrolidone.

[Claim 3] The etching reagent of the epoxy resin hardened material according to claim 1 or 2 with which an alkali metal compound is characterized by being an alkali-metal hydroxide.

[Claim 4] The etching reagent of the epoxy resin hardened material according to claim 3 with which an alkali-metal hydroxide is characterized by being a lithium hydroxide, a sodium hydroxide, or a potassium hydroxide.

[Claim 5] It is the etching reagent of an epoxy resin hardened material given in either among claims 1-4 to which an alcoholic system solvent is characterized by being the alcoholic system solvent of 80 degrees C or more of flash points.

[Claim 6] The etching reagent of the epoxy resin hardened material according to claim 5 with which an alcoholic system solvent is characterized by being either of the ethylene glycol, diethylene-glycol, diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene-glycol-monoethyl-ether, diethylene-glycol monobutyl ether, 1, and 2-propanediols.

[Translation done.]

* NOTICES * JP08-325436 A

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention is used for an insulating material, adhesives, a coating, etc. — a film — it is related with the etching reagent which can carry out etching removal of the thermosetting epoxy resin hardened material [-izing / the hardened material].

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the epoxy resin is excellent in the electrical property and an adhesive property like polyimide resin, it is used in various fields. As for an epoxy resin and polyimide resin, roughening and an application which is removed and used came out of some resin as an application spread. About etching of polyimide resin, it is often carried out from the former, and the approach of etching with basic solutions, such as a hydrazine, is learned by JP,50-4577,A, JP,51-27464,A, and JP,53-49068,A. On the other hand, about roughening and etching of an epoxy resin, the approach of etching by the concentrated sulfuric acid and the chromic acid which are used for surface roughening processing of the epoxy resin hardened material used for a printed wired board, DESUMIA processing, and etchback processing, an alkali permanganate, etc. is learned by JP,54-144968,A and JP,62-104197,A. Moreover, how to add and etch acrylic resin melttable to alkali into an epoxy resin is also examined, for example, it is known by JP,5-218651,A.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, although concentrated sulfuric acid, the chromic acid, and the alkali permanganate were being used for roughening and etching the hardened material of a non-denaturalized epoxy resin, these liquid is the chemicals applicable to the specified chemical substances of labor security and hygiene law, sufficient cautions for the handling on insurance are required for it, it is dealt with further, and a duty of a medical checkup is periodically imposed upon a person. Since absorptivity of concentrated sulfuric acid was strong, it needed sufficient concentration management, and in order to have removed the epoxy resin completely by the alkali permanganate, the elevated temperature around 80 degrees C and the time amount for 30 minutes or more were still more nearly required for it. Moreover, since etching of an epoxy resin is enabled, in the case of the modified epoxy resin which added acrylic resin, the outstanding properties, such as the thermal resistance of an epoxy resin and chemical resistance, will be reduced.

[0004] This invention aims at offering the etching reagent of the epoxy resin hardened material excellent in safety which enables removal of a non-denaturalized epoxy resin without using concentrated sulfuric acid, a chromic acid, and an alkali permanganate.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The etching reagent of the epoxy resin hardened material of this invention is constituted by the following. It is the etching reagent which carries out etching removal of the hardened material of the thermosetting epoxy resin constituent which consists of a with a molecular weight of 100,000 or more which has the film organization potency to which a 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols were heated under existence of a catalyst, and carried out the polymerization epoxy polymer, a cross linking agent,

and a polyfunctional epoxy resin, and the presentation is 30 – 89% of amide system solvents. Alkali metal compound 1 – 60 % of the weight of alcoholic system solvent solutions adjusted so that the concentration of an alkali metal compound may become 0.5 – 40 % of the weight 10 – 30 % of the weight of water

[0006] this invention persons were able to make a header and this invention for the amount epoxy polymer of halogenation macromolecules decomposing with an alkali metal compound in an amide system solvent, as a result of examining many things about the decomposition reaction of the amount epoxy polymer of halogenation macromolecules.

[0007] If the hardened material of the thermosetting epoxy resin constituent used as the object which etches with the etching reagent of this invention is a hardened material of the thermosetting epoxy resin constituent which consists of a with a molecular weight of 100,000 or more which has the film organization potency to which a 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols were heated under existence of a catalyst, and carried out the polymerization epoxy polymer, a cross linking agent, and a polyfunctional epoxy resin, anythings can perform it.

[0008] The epoxy polymer with which such an epoxy resin has film organization potency blends a 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols so that equivalent ratio may be set to an epoxy group / phenolic hydroxyl group =1:0.9–1.1, and under existence of a catalyst, the boiling point is 50 or less % of the weight of reaction solid content concentration among an amide system 130 degrees C or more or a ketone system solvent, molecular weight is 100,000 or more so-called amount epoxy polymers of macromolecules, and it is obtained [the polymerization of it is heated and carried out and].

[0009] If this 2 organic-functions epoxy resin is a compound which has two epoxy groups in intramolecular, what kind of thing is sufficient as it, for example, it has the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, an aliphatic series chain-like epoxy resin, etc. What kind of thing is sufficient as the molecular weight of these compounds. These compounds can use several kinds together. Moreover, components other than a 2 organic-functions epoxy resin may be contained as an impurity.

[0010] Halogenation 2 organic-functions phenols have the halogenide of bisphenol A which is the hydroquinone which what kind of thing is sufficient as as long as it is a compound with a halogen atom and two phenolic hydroxyl groups, for example, is a monocyte 2 organic-functions phenol, resorcinol, a catechol, and a polycyclic 2 organic-functions phenol, Bisphenol F, naphthalene diols, bisphenols, and these alkyl group substitution products etc. What kind of thing is sufficient as the molecular weight of these compounds. These compounds can use several kinds together and may use together the 2 organic-functions phenols which are not halogenated. Moreover, components other than 2 organic-functions phenols may be contained as an impurity.

[0011] If a catalyst is a compound with catalyst ability which promotes the etherification reaction of an epoxy group and a phenolic hydroxyl group, what kind of thing is sufficient as it, for example, it has an alkali metal compound, an alkaline-earth-metal compound, imidazole derivatives, an organic **** compound, a secondary amine, a tertiary amine, quarternary ammonium salt, etc. Especially, an alkali metal compound is the most desirable catalyst and there are sodium, a lithium, the hydroxide of a potassium, a halogenide, an organic-acid salt, an alcoholate, a phenolate, a hydride, a HOU hydride, an amide, etc. as an example of an alkali metal compound. These catalysts can be used together.

[0012] although an amide system or a ketone system solvent is desirable, and there will be especially no limit as a reaction solvent if the epoxy resin and phenols from which the boiling point is 130 degrees C or more, and serves as a raw material as an amide system solvent are dissolved — a formamide, N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, an acetamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, N and N, N', and N' — there are — tetramethylurea, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, carbamic-acid ester, etc. These solvents can be used together. Moreover, you may use together with the solvent of others which are represented by a ketone system solvent, the ether system solvent, etc.

[0013] As synthetic conditions for a polymer, it is desirable for the combination equivalent ratio of a 2 organic-functions epoxy resin, 2 organic-functions phenols, or halogenation 2 organic-

functions phenols to be an epoxy group / phenolic hydroxyl group =1:0.9-1.1. Although especially a limit does not have the loadings of a catalyst, generally the range of a catalyst of 0.0001-0.2 mols is desirable to one mol of epoxy resins. As for polymerization reaction temperature, it is desirable that it is 60-150 degrees C. If higher [when lower than 60 degrees C, a macromolecule quantification reaction is remarkably slow, and] than 150 degrees C, side reaction will increase and it will not consider as macromolecule quantification at the shape of a straight chain. Although the solid content concentration in the case of the polymerization reaction using a solvent should just be 50% or less, it is desirable to make it to 30 more% or less. Thus, the molecular weight which has film organization potency can obtain 100,000 or more so-called amount epoxy polymers of macromolecules.

[0014] As a cross linking agent of this amount epoxy polymer of macromolecules, reactant control of a cross linking agent is easy, and the mask isocyanates which the preservation stability of a varnish tends to secure and which carried out the mask (block) of the isocyanates with the compound with other active hydrogen can be used.

[0015] The hexamethylene di-isocyanate by which what kind of thing is sufficient as it as long as isocyanates have two or more isocyanate radicals in intramolecular, for example, the mask was carried out by mask agents, such as phenols, oximes, and alcohols, diphenylmethane diisocyanate, isophorone diisocyanate, tolylene diisocyanate, etc. are mentioned. The isophorone diisocyanate and tolylene diisocyanate by which the mask was especially carried out by phenols for the heat-resistant improvement in a hardened material are desirable. As for the amount of this cross linking agent, it is desirable that an isocyanate radical makes it 0.1-1.0Eq to 1.0Eq of alcoholic hydroxyl groups of the amount epoxy polymer of macromolecules.

[0016] As long as it is the compound which has two or more epoxy groups in intramolecular as a polyfunctional epoxy resin, what kind of thing may be used. For example, a phenol novolak mold epoxy resin, a cresol novolak mold epoxy resin, The epoxy resin and cycloaliphatic epoxy resin which are glycidyl ether of phenols, such as a resol mold epoxy resin and a bisphenol mold epoxy resin, Epoxidation polybutadiene, a glycidyl ester mold epoxy resin, a glycidyl amine mold epoxy resin, Although it is an isocyanurate mold epoxy resin, a flexible epoxy resin, etc., and anything may be used as long as it is an epoxy resin, the mixture of a phenol mold epoxy resin or a phenol mold epoxy resin, and a polyfunctional epoxy resin is especially desirable because of improvement in thermal resistance. As for the amount of this polyfunctional epoxy resin, it is desirable to carry out to 20 - 100% of the weight to the amount epoxy polymer of macromolecules.

[0017] These polyfunctional epoxy resins are independent, or two or more kinds may be mixed and they may be used. Furthermore, the curing agent and hardening accelerator of a polyfunctional epoxy resin are used. As the curing agent and hardening accelerator of an epoxy resin, novolak mold phenol resin, a dicyandiamide, an acid anhydride, amines, imidazole derivatives, and phosphoretted hydrogen are mentioned. Moreover, you may use combining these. Since the adhesive strength of an epoxy adhesive film, especially adhesive strength with copper foil are raised, it is desirable to add a silane coupling agent furthermore. As a silane coupling agent to add, an epoxy silane, an amino silane, a urea silane, etc. are desirable.

[0018] It blends and mixes and the etching reagent of this invention prepares an amide system solvent, the alcoholic system solvent solution of an alkali metal compound, and water.

[0019] What kind of thing is sufficient as the amide system solvent which is the etching-reagent constituent of this invention, for example, it has N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, N and N, N', N'-tetramethylurea, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, carbamic-acid ester, etc. N,N-dimethylacetamide and the flash point's N-methyl-2-pyrrolidone are as high as 70 degrees C or more, and it is effective in making an epoxy resin hardened material swell further, and especially since the solubility of a decomposition product is good, it is [among these] desirable. These solvents can be used together and may be used together with other solvents.

[0020] If it dissolves in an alcoholic system solvent with alkali metal compounds, such as a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, and caesium, what kind of thing is sufficient as the alkali metal compound which is the etching-reagent constituent of this invention, for example, it has

metals, such as a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, and caesium, a hydride, a hydroxide, a HOU hydride, an amide, a fluoride, a chloride a bromide, an iodide, a borate, phosphate, a carbonate, a sulfate, a nitrate, an organic-acid salt, a phenol salt, etc. An alkali-metal hydroxide is desirable and a lithium hydroxide, a sodium hydroxide, and especially a potassium hydroxide are [among these] desirable.

[0021] The alcoholic system solvent which is the etching-reagent constituent of this invention What kind of thing may be used. For example, a methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, an iso-butanol, A tert-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-methyl-1-butanol, iso-pentyl alcohol, tert-pentyl alcohol, 3-methyl-2-butanol, neopentyl alcohol, 1-hexanol, 2-methyl-1-pentanol, 4-methyl-2-pentanol, 2-ethyl-1-butanol, 1-PEPUTA Norian, 2-heptanol, 3-heptanol, a cyclohexanol, 1-methyl cyclohexanol, 2-methyl cyclohexanol, 3-methyl cyclohexanol, 4-methyl cyclohexanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the ethylene glycol monopropyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, a diethylene glycol, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monopropyl ether, The diethylene-glycol monobutyl ether, triethylene glycol, The triethylene glycol monomethyl ether, the triethylene glycol monoethyl ether, Tetraethylene glycol, a polyethylene glycol, 1, 2-propanediol, There are 1,3-propanediol, 1, 2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2, 3-butanediol, 1,5-pentanediol, a glycerol, dipropylene glycol, etc. Ethylene glycol, diethylene-glycol, diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene-glycol-monoethyl-ether, diethylene-glycol monobutyl ether, 1, and 2-propanediol has the flash point as high as 80 degrees C or more, and since the solubility of an alkali metal compound is still higher, it is [among these] especially desirable. These solvents can also use several kinds together.

[0022] Since the catabolic rate of an epoxy resin hardened material falls since the concentration of an alkali metal compound will fall as a result if preferably higher than 89 % of the weight, since the bloating tendency of an epoxy hardened material and the solubility of a decomposition product will fall if lower than 30 % of the weight, or the concentration of water falls and ignites, the concentration of the amide system solvent used for the etching reagent of this invention is not desirable.

[0023] If lower than 0.5 % of the weight, since the catabolic rate of an epoxy resin hardened material will fall, since an alkali metal compound cannot dissolve in an alcoholic system solvent completely if higher than 40 % of the weight, the alkali-metal-compound concentration of an alcoholic system solvent solution is not desirable preferably.

[0024] Since the bloating tendency of an epoxy hardened material will fall if preferably higher than 30 % of the weight in order that an etching reagent may show inflammability, when lower than 10 % of the weight, and the catabolic rate of an epoxy resin hardened material falls, the concentration of water is not desirable.

[0025] Thus, a surfactant etc. may be added and used for the obtained etching reagent. Moreover, an etching reagent may be heated and used till around 90 degrees C in the case of etching.

[0026] As the etching approach, you may dip into an etching reagent, and it does not matter even if it generates air bubbles further or gives vibration with a supersonic wave. Even if it does not dip into liquid, a spray etc. may be used and high pressure may be applied further.

[0027]

[Example]

The thickness of a film it is thin from the amount epoxy polymer of example 1 bromination giant molecules, phenol resin mask-ized diisocyanate, and a cresol novolak mold epoxy resin heated 170 degrees C thermosetting epoxy adhesive film AS-3000E (the Hitachi Chemical Co., Ltd. make, trade name) which is 50 micrometers for 30 minutes, and produced the hardening film of an epoxy resin constituent. Even if this hardening film is tough, it pulled it and it folded it, it did not break or go out. As an etching reagent, 15 % of the weight of ethylene glycol solutions of the sodium hydroxide 70 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones and whose concentration of a sodium hydroxide are 10 % of the weight, and a 15 % of the weight [of water] mixed solution were prepared. The etching reagent was uniform, when the flash point was measured, there is no

flash point to 89 degrees C, and ignition flame was extinguished above 89 more degrees C. When the hardening film was dipped in the 60-degree C etching reagent and shaken lightly, the hardening film was disassembled in the shape of powder in 10 minutes. In addition, the flash point Measuring condition is as follows.

use device : The Seta mold closed flash point tester and the amount of samples made from nip sheet rhe DINGU : 2ml measurement temperature requirement: --- 0-110-degree-C ignition condition : measurement temperature --- temperature --- 1 minute after becoming fixed, ignition flame was lit for 3 seconds into the sample cup, and it observed whether it ignites or it would not carry out.

[0028] As example 2 etching reagent, 65 % of the weight of N,N-dimethylacetamide, 15 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 10 % of the weight) of ethylene glycol solutions of a sodium hydroxide, and the mixed solution of 20 % of the weight of water were prepared. The etching reagent was uniform, when the flash point was measured, there is no flash point to 90 degrees C, and ignition flame was extinguished above 90 more degrees C. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 60-degree C etching reagent and shaken lightly, the hardening film was disassembled in the shape of powder in 30 minutes.

[0029] As example 3 etching reagent, 70 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones, 15 % of the weight (potassium-hydroxide concentration: 10 % of the weight) of ethylene glycol solutions of a potassium hydroxide, and the mixed solution of 15 % of the weight of water were prepared. The etching reagent was uniform, when the flash point was measured, there is no flash point to 88 degrees C, and ignition flame was extinguished above 88 more degrees C. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 60-degree C etching reagent and shaken lightly, the hardening film was disassembled in the shape of powder in 10 minutes.

[0030] As example 4 etching reagent, 60 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones, 25 % of the weight (lithium-hydroxide concentration: 1 % of the weight) of ethylene glycol solutions of a lithium hydroxide, and the mixed solution of 15 % of the weight of water were prepared. The etching reagent was uniform, when the flash point was measured, there is no flash point to 86 degrees C, and ignition flame was extinguished above 86 more degrees C. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 60-degree C etching reagent and shaken lightly, the hardening film was disassembled in the shape of powder in 25 minutes.

[0031] As example 5 etching reagent, 70 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones, 15 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 10 % of the weight) of diethylene-glycol solutions of a sodium hydroxide, and the mixed solution of 15 % of the weight of water were prepared. The etching reagent was uniform, when the flash point was measured, there is no flash point to 86 degrees C, and ignition flame was extinguished above 86 more degrees C. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 60-degree C etching reagent and shaken lightly, the hardening film was disassembled in the shape of powder in 13 minutes.

[0032] As example 6 etching reagent, 70 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones, 15 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 10 % of the weight) of diethylene-glycol monomethyl ether solution of a sodium hydroxide, and the mixed solution of 15 % of the weight of water were prepared. The etching reagent was uniform, when the flash point was measured, there is no flash point to 89 degrees C, and ignition flame was extinguished above 89 more degrees C. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 60-degree C etching reagent and shaken lightly, the hardening film was disassembled in the shape of powder in 15 minutes.

[0033] As example 7 etching reagent, 70 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones, 15 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 10 % of the weight) of diethylene-glycol-monoethyl-ether solutions of a sodium hydroxide, and the mixed solution of 15 % of the weight of water were prepared. The etching reagent was uniform, when the flash point was measured, there is no flash point to 90 degrees C, and ignition flame was extinguished above 90 more degrees C. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 60-degree C etching reagent and shaken lightly, the hardening film was disassembled in the shape of powder in 15 minutes.

[0034] As example 8 etching reagent, 70 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones, 15 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 5 % of the weight) of diethylene-glycol monobutyl ether solution of a sodium hydroxide, and the mixed solution of 15 % of the weight of water were

prepared. The etching reagent was uniform, when the flash point was measured, there is no flash point to 88 degrees C, and ignition flame was extinguished above 88 more degrees C. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 60-degree C etching reagent and shaken lightly, the hardening film was disassembled in the shape of powder in 18 minutes.

[0035] As example 9 etching reagent, 1 of 70 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones and a sodium hydroxide, 15 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 10 % of the weight) of 2-propanediol solutions, and the mixed solution of 15 % of the weight of water were prepared. The etching reagent was uniform, when the flash point was measured, there is no flash point to 87 degrees C, and ignition flame was extinguished above 87 more degrees C. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 60-degree C etching reagent and shaken lightly, the hardening film was disassembled in the shape of powder in 15 minutes.

[0036] As example 10 etching reagent, 60 % of the weight of N-methyl-2-pyrrolidones, 20 % of the weight (sodium-hydroxide concentration: 10 % of the weight) of ethylene glycol solutions of a sodium hydroxide, and the mixed solution of 20 % of the weight of water were prepared. The etching reagent was uniform, when the flash point was measured, there is no flash point to 85 degrees C, and ignition flame was extinguished above 85 more degrees C. When the hardening film produced in the example 1 was dipped in the 60-degree C etching reagent and shaken lightly, the hardening film was disassembled in the shape of powder in 30 minutes.

[0037] When the hardening film produced in the example of comparison 1 example 1 was dipped in the 60-degree C N-methyl-2-pyrrolidone and shaken lightly, the film had stopped the original form also after 24 hours. Moreover, when the flash point of a N-methyl-2-pyrrolidone was measured, it ignited at 87 degrees C.

[0038] When the hardening film produced in the example of comparison 2 example 1 was dipped in the diethylene-glycol monomethyl ether solution of a sodium hydroxide 10 60-degree C% of the weight and was shaken lightly, the film had stopped the original form also after 24 hours. Moreover, when the flash point of the diethylene-glycol monomethyl ether solution of a sodium hydroxide was measured 10% of the weight, it ignited at 85 degrees C.

[0039] When the hardening film produced in the example of comparison 3 example 1 was dipped in the mixed water solution of a sodium hydroxide and 5-% of the weight potassium permanganate 5 60-degree C% of the weight and was shaken lightly, as for the film, the front face was only roughened also after 60 minutes.

[0040]

[Effect of the Invention] As explained above, etching removal of the hardened material of the thermosetting epoxy resin constituent which consists of a with a molecular weight of 100,000 or more which has the film organization potency which a 2 organic-functions epoxy resin and halogenation 2 organic-functions phenols were heated [organization potency] to the handling of concentrated sulfuric acid, a chromic acid, an alkali permanganate, etc. under existence of a catalyst, and carried out the polymerization to it by this invention, without using the chemical which requires cautions epoxy polymer, a cross linking agent, and a polyfunctional epoxy resin can be carried out, and the low safe etching reagent of the flash point can be offered.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325436

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 63/00
C 0 8 J 7/00
H 0 5 K 3/00
3/46

識別記号 庁内整理番号
NKU
NLB
CFC
6921-4E

F I
C 0 8 L 63/00
C 0 8 J 7/00
H 0 5 K 3/00
3/46

技術表示箇所
NKU
NLB
CFC
Z
Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-135089

(22)出願日 平成7年(1995)6月1日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 小川 信之
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(72)発明者 清水 浩
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(72)発明者 柴田 勝司
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦
最終頁に続く

(54)【発明の名称】エポキシ樹脂硬化物のエッティング液

(57)【要約】

【目的】濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩を使用しないで、無変性のエポキシ樹脂の除去を可能とする、安全性に優れたエポキシ樹脂硬化物のエッティング液を提供すること。

【構成】特定の熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッティング除去するエッティング液であって、その組成が、アミド系溶媒30～89%と、アルカリ金属化合物と、アルカリ金属化合物の濃度が0.5～40重量%となるように調整するアルコール系溶媒溶液1～60重量%と、水10～30重量%とからなること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を触媒の存在下、加熱して重合させたフィルム形成能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体、架橋剤、多官能エポキシ樹脂からなる熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッティング除去するエッティング液であって、その組成が、アミド系溶媒30～89%と、アルカリ金属化合物と、アルカリ金属化合物の濃度が0.5～4.0重量%となるように調整するアルコール系溶媒溶液1～60重量%と、水10～30重量%とからなることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物のエッティング液。

【請求項2】アミド系溶媒が、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンのいずれかであることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化物のエッティング液。

【請求項3】アルカリ金属化合物が、アルカリ金属水酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載のエポキシ樹脂硬化物のエッティング液。

【請求項4】アルカリ金属水酸化物が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのいずれかであることを特徴とする請求項3に記載のエポキシ樹脂硬化物のエッティング液。

【請求項5】アルコール系溶媒が、引火点80℃以上のアルコール系溶媒であることを特徴とする請求項1～4のうちいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化物のエッティング液。

【請求項6】アルコール系溶媒が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ブロパンジオールのいずれかであることを特徴とする請求項5に記載のエポキシ樹脂硬化物のエッティング液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、絶縁材料、接着剤、塗料などに用いられるフィルム化可能な熱硬化性エポキシ樹脂硬化物をエッティング除去できるエッティング液に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、ポリイミド樹脂と同様にその電気特性、接着性に優れているため、種々の分野で利用されている。エポキシ樹脂及びポリイミド樹脂は、用途が広がるにつれ、樹脂の一部を粗化や除去して使用するような用途がでてきた。ポリイミド樹脂のエッティングに関しては従来からよく行われており、ヒドラジン等の塩基性溶液でエッティングする方法が、特開昭50-4577号公報、特開昭51-27464号公報、及び特開昭53-49068号公報により知られている。

これに対し、エポキシ樹脂の粗化やエッティングに関しては、プリント配線板に用いられるエポキシ樹脂硬化物の表面粗化処理、デスマニア処理、エッチャック処理に用いられる、濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩などでエッティングする方法が、特開昭54-144968号公報や、特開昭62-104197号公報により知られている。またエポキシ樹脂に、アルカリに可溶なアクリル樹脂を添加して、エッティングする方法も検討され、例えば、特開平5-218651号公報により知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、無変性のエポキシ樹脂の硬化物を粗化、エッティングするのは、濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩を使用していたが、これらの液は労働安全衛生法の特定化学物質に該当する薬品であり、安全上取扱いに十分な注意が必要であり、さらに取扱い者には定期的に健康診断が義務付けられる。さらに濃硫酸は吸水性が強いために、十分な濃度管理が必要であり、アルカリ過マンガン酸塩でエポキシ樹脂を完全に除去するには、80℃前後の高温と30分以上の時間が必要であった。また、エポキシ樹脂をエッティング可能にするためにアクリル樹脂を添加した変性エポキシ樹脂の場合、エポキシ樹脂の耐熱性、耐薬品性等の優れた特性を低下させてしまう。

【0004】本発明は、濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩を使用しないで、無変性のエポキシ樹脂の除去を可能とする、安全性に優れたエポキシ樹脂硬化物のエッティング液を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のエポキシ樹脂硬化物のエッティング液は、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を触媒の存在下、加熱して重合させたフィルム形成能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体、架橋剤、多官能エポキシ樹脂からなる熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッティング除去するエッティング液であって、その組成が、アミド系溶媒30～89%と、アルカリ金属化合物と、アルカリ金属化合物の濃度が0.5～4.0重量%となるように調整するアルコール系溶媒溶液1～60重量%と、水10～30重量%とからなることを特徴とする。

【0006】本発明者らは、ハロゲン化高分子量エポキシ重合体の分解反応について種々検討した結果、ハロゲン化高分子量エポキシ重合体がアミド系溶媒中でアルカリ金属化合物により分解することを見出し、本発明をなすことができた。

【0007】本発明のエッティング液によりエッティングを行なう対象となる、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を触媒の存在下、加熱して重合させたフィルム形成

能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体、架橋剤、多官能エポキシ樹脂からなる熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物であればどのようなものでも行なうことができる。

【0008】このようなエポキシ樹脂は、フィルム形成能を有するエポキシ重合体は分子量が、100,000以上の、いわゆる高分子量エポキシ重合体であり、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類とを、当量比がエポキシ基/フェノール性水酸基=1:0.9~1.1となるように配合し、触媒の存在下、沸点が130℃以上のアミド系またはケトン系溶媒中、反応固形分濃度50重量%以下で、加熱して重合させて得られる。

【0009】この二官能エポキシ樹脂は、分子内に二個のエポキシ基を持つ化合物であればどのようなものでもよく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂などがある。これらの化合物の分子量はどのようなものでもよい。これらの化合物は何種類かを併用することができる。また、二官能エポキシ樹脂以外の成分が不純物として含まれていても構わない。

【0010】ハロゲン化二官能フェノール類は、ハロゲン原子および二個のフェノール性水酸基を持つ化合物であればどのようなものでもよく、例えば、単環二官能フェノールであるヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、多環二官能フェノールであるビスフェノールA、ビスフェノールF、ナフタレンジオール類、ビスフェノール類、これらのアルキル基置換体のハロゲン化物などがある。これらの化合物の分子量はどのようなものでもよい。これらの化合物は何種類かを併用することができるし、ハロゲン化されていない二官能フェノール類を併用してもよい。また、二官能フェノール類以外の成分が不純物として含まれていても構わない。

【0011】触媒は、エポキシ基とフェノール性水酸基のエーテル化反応を促進させるような触媒能を持つ化合物であればどのようなものでもよく、例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、イミダゾール類、有機りん化合物、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩などがある。中でもアルカリ金属化合物が最も好ましい触媒であり、アルカリ金属化合物の例としては、ナトリウム、リチウム、カリウムの水酸化物、ハロゲン化物、有機酸塩、アルコラート、フェノラート、水素化物、ホウ水素化物、アミドなどがある。これらの触媒は併用することができる。

【0012】反応溶媒としては、アミド系またはケトン系溶媒が好ましく、アミド系溶媒としては、沸点が130℃以上で、原料となるエポキシ樹脂とフェノール類を溶解すれば、特に制限はないが、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルム

アミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、2-ビロリドン、N-メチル-2-ビロリドン、カルバミド酸エステルなどがある。これらの溶媒は併用することができる。また、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒などに代表されるその他の溶媒と併用しても構わない。

【0013】重合体の合成条件としては、二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類またはハロゲン化二官能フェノール類の配合当量比が、エポキシ基/フェノール性水酸基=1:0.9~1.1であることが望ましい。触媒の配合量は特に制限はないが、一般にはエポキシ樹脂1モルに対して触媒は0.0001~0.2モルの範囲が好ましい。重合反応温度は、60~150℃であることが望ましい。60℃より低いと高分子量化反応が著しく遅く、150℃より高いと副反応が多くなり直鎖状に高分子量化しない。溶媒を用いた重合反応の際の固形分濃度は50%以下であればよいが、さらには30%以下にすることが望ましい。このようにしてフィルム形成能を有する分子量が100,000以上の、いわゆる高分子量エポキシ重合体を得られる。

【0014】この高分子量エポキシ重合体の架橋剤としては、架橋剤の反応性制御が容易でワニスの保存安定性が確保し易い、イソシアネート類を他の活性水素を持つ化合物でマスク（ブロック）したマスクイソシアネート類を用いることができる。

【0015】イソシアネート類は、分子内に二個以上のイソシアネート基を有するものであればどのようなものでもよく、例えば、フェノール類、オキシム類、アルコール類などのマスク剤でマスクされたヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどが挙げられる。特に硬化物の耐熱性の向上のためフェノール類でマスクされたイソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートが好ましい。この架橋剤の量は高分子量エポキシ重合体のアルコール性水酸基1.0当量に対し、イソシアネート基が0.1~1.0当量にすることが好ましい。

【0016】多官能エポキシ樹脂としては、分子内に二個以上のエポキシ基を持つ化合物であればどのようなものでもよく、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾール型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂などのフェノール類のグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、可とう性エポキシ樹脂などであり、エポキシ樹脂ならば何を用いても構わないが、特にフェノール型エポキシ樹脂、またはフェノール型エポキシ樹脂と多官能エポキシ樹脂

との混合物が耐熱性の向上のために好ましい。この多官能エポキシ樹脂の量は高分子量エポキシ重合体に対し、20~100重量%にすることが好ましい。

【0017】これらの多官能エポキシ樹脂は、単独でまたは二種類以上混合して用いても構わない。さらに、多官能エポキシ樹脂の硬化剤および硬化促進剤を用いる。エポキシ樹脂の硬化剤および硬化促進剤としては、ノボラック型フェノール樹脂、ジシアンシアミド、酸無水物、アミン類、イミダゾール類、フォスフィン類などが挙げられる。また、これらを組み合わせて用いても構わない。さらにシランカップリング剤を添加することは、エポキシ接着フィルムの接着力、特に銅箔との接着力を向上させるので好ましい。添加するシランカップリング剤としては、エポキシシラン、アミノシラン、尿素シラン等が好ましい。

【0018】本発明のエッティング液は、アミド系溶媒、アルカリ金属化合物のアルコール系溶媒溶液、水を配合、混合して調製する。

【0019】本発明のエッティング液構成成分であるアミド系溶媒は、どのようなものでもよく、例えば、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、2-ビロリドン、N-メチル-2-ビロリドン、カルバミド酸エステルなどがある。これらのうち、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ビロリドンが引火点が70°C以上と高く、さらにエポキシ樹脂硬化物を膨潤させる効果があり、分解物の溶解性が良好なために特に好ましい。これらの溶媒は併用することができるし、また他の溶媒と併用しても構わない。

【0020】本発明のエッティング液構成成分であるアルカリ金属化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属化合物でアルコール系溶媒に溶解するものであればどのようなものでもよく、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の金属、水素化物、水酸化物、ホウ水素化物、アミド、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、ホウ酸塩、リン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩、フェノール塩などがある。これらのうち、アルカリ金属水酸化物が好ましく、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが特に好ましい。

【0021】本発明のエッティング液構成成分であるアルコール系溶媒は、どのようなものでもよく、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、iso-ペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノ

ール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ペプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、グリセリン、ジプロピレングリコールなどがある。これらのうちエチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-プロパンジオールが引火点が80°C以上と高く、さらにアルカリ金属化合物の溶解性が高いために、特に好ましい。これらの溶媒は、何種類かを併用することもできる。

【0022】本発明のエッティング液に用いるアミド系溶媒の濃度は、30重量%より低いとエポキシ硬化物の膨潤性、分解物の溶解性が低下するため好ましくなく、89重量%より高いと結果的にアルカリ金属化合物の濃度が低下するため、エポキシ樹脂硬化物の分解速度が低下したり、水の濃度が低下して引火してしまうため好ましくない。

【0023】アルコール系溶媒溶液のアルカリ金属化合物濃度は、0.5重量%より低いと、エポキシ樹脂硬化物の分解速度が低下するため好ましくなく、40重量%より高いとアルコール系溶媒にアルカリ金属化合物が完全に溶解できないので好ましくない。

【0024】水の濃度は、10重量%より低いと、エッティング液が引火性を示すため好ましくなく、30重量%より高いとエポキシ硬化物の膨潤性が低下するため、エポキシ樹脂硬化物の分解速度が低下するため好ましくない。

【0025】このようにして得られたエッティング液に界面活性剤等を添加して使用しても構わない。また、エッティングの際にエッティング液を90°C前後まで加熱して使用しても構わない。

【0026】エッティング方法として、エッティング液中に浸してもよいし、さらに気泡を発生させたり、超音波に

より振動を与えると構わない。液中に浸さなくともスプレー等を使用しても構わないし、さらに高圧をかけても構わない。

【0027】

【実施例】

実施例1

臭素化高分子量エポキシ重合体、フェノール樹脂マスク化ジソシアネート、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂からなる、フィルムの厚さが50μmの熱硬化性エポキシ接着フィルムAS-3000E（日立化成工業株式会社製、商品名）を、170℃、30分加熱して、エポキシ樹脂組成物の硬化フィルムを作製した。この硬化フィルムは、強靭であり、引っ張っても折っても割れたり切れたりしなかった。エッティング液として、N-メチル-2-ピロリドン7.0重量%と、水酸化ナトリウムの濃度が1.0重量%の水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液1.5重量%と、水1.5重量%との混合溶液を調製した。エッティング液は、均一であり、引火点を測定したところ、89℃まで引火点がなく、さらに89℃以上では点火炎が消火された。硬化フィルムを60℃のエッティング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは2.5分で粉末状に分解した。

使用機器：セタ型密閉式引火点試験器、ニブシートレーディング（株）社製
試料量：2ml
測定温度範囲：0～110℃

着火条件：測定温度で温度一定になって1分後、着火炎を試料カップ内に3秒間点火し、引火するかしないかを観察した。

【0028】実施例2

エッティング液として、N,N-ジメチルアセトアミド6.5重量%、水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液（水酸化ナトリウム濃度：1.0重量%）1.5重量%、水2.0重量%の混合溶液を調製した。エッティング液は均一であり、引火点を測定したところ、90℃まで引火点がなく、さらに90℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッティング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは3.0分で粉末状に分解した。

【0029】実施例3

エッティング液として、N-メチル-2-ピロリドン7.0重量%、水酸化カリウムのエチレングリコール溶液（水酸化カリウム濃度：1.0重量%）1.5重量%、水1.5重量%の混合溶液を調製した。エッティング液は均一であり、引火点を測定したところ、88℃まで引火点がなく、さらに88℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッティング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは1.0分で粉末状に分解した。

【0030】実施例4

エッティング液として、N-メチル-2-ピロリドン6.0重量%、水酸化リチウムのエチレングリコール溶液（水酸化リチウム濃度：1重量%）2.5重量%、水1.5重量%の混合溶液を調製した。エッティング液は均一であり、引火点を測定したところ、86℃まで引火点がなく、さらに86℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッティング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは2.5分で粉末状に分解した。

【0031】実施例5

エッティング液として、N-メチル-2-ピロリドン7.0重量%、水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液（水酸化ナトリウム濃度：1.0重量%）1.5重量%、水1.5重量%の混合溶液を調製した。エッティング液は均一であり、引火点を測定したところ、86℃まで引火点がなく、さらに86℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッティング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは1.3分で粉末状に分解した。

【0032】実施例6

エッティング液として、N-メチル-2-ピロリドン7.0重量%、水酸化ナトリウムのエチレングリコールモノメチルエーテル溶液（水酸化ナトリウム濃度：1.0重量%）1.5重量%、水1.5重量%の混合溶液を調製した。エッティング液は均一であり、引火点を測定したところ、89℃まで引火点がなく、さらに89℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッティング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは1.5分で粉末状に分解した。

【0033】実施例7

エッティング液として、N-メチル-2-ピロリドン7.0重量%、水酸化ナトリウムのエチレングリコールモノエチルエーテル溶液（水酸化ナトリウム濃度：1.0重量%）1.5重量%、水1.5重量%の混合溶液を調製した。エッティング液は均一であり、引火点を測定したところ、90℃まで引火点がなく、さらに90℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッティング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは1.5分で粉末状に分解した。

【0034】実施例8

エッティング液として、N-メチル-2-ピロリドン7.0重量%、水酸化ナトリウムのエチレングリコールモノブチルエーテル溶液（水酸化ナトリウム濃度：5重量%）1.5重量%、水1.5重量%の混合溶液を調製した。エッティング液は均一であり、引火点を測定したところ、88℃まで引火点がなく、さらに88℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッティング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは1.8分で粉末状に分解した。

【0035】実施例9

エッティング液として、N-メチル-2-ピロリドン70重量%、水酸化ナトリウムの1、2-プロパンジオール溶液（水酸化ナトリウム濃度：10重量%）1.5重量%、水1.5重量%の混合溶液を調製した。エッティング液は均一であり、引火点を測定したところ、87℃まで引火点がなく、さらに87℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッティング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは1.5分で粉末状に分解した。

【0036】実施例10

エッティング液として、N-メチル-2-ピロリドン60重量%、水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液（水酸化ナトリウム濃度：10重量%）2.0重量%、水2.0重量%の混合溶液を調製した。エッティング液は均一であり、引火点を測定したところ、85℃まで引火点がなく、さらに85℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッティング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは3.0分で粉末状に分解した。

【0037】比較例1

実施例1で作製した硬化フィルムを、60℃のN-メチル-2-ピロリドンに浸し、軽く振とうしたところ、24時間後でもフィルムは原形をとどめていた。また、N-メチル-2-ピロリドンの引火点を測定したところ、

87℃で引火した。

【0038】比較例2

実施例1で作製した硬化フィルムを、60℃の10重量%水酸化ナトリウムのエチレングリコールモノメチルエーテル溶液に浸し、軽く振とうしたところ、24時間後でもフィルムは原形をとどめていた。また、10重量%水酸化ナトリウムのエチレングリコールモノメチルエーテル溶液の引火点を測定したところ、85℃で引火した。

10 【0039】比較例3

実施例1で作製した硬化フィルムを60℃の5重量%水酸化ナトリウム、5重量%過マンガン酸カリウムの混合水溶液に浸し、軽く振とうしたところ、60分後でもフィルムは表面が粗化されただけだった。

【0040】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によって、濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩等の取り扱いに注意を要する薬品を用いずに、二官能エポキシ樹脂とハロゲン化二官能フェノール類を触媒の存在下、加熱して重合させたフィルム形成能を有する分子量100,000以上のエポキシ重合体、架橋剤、多官能エポキシ樹脂からなる熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッティング除去することができ、かつ、引火点の低い安全なエッティング液を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中祖 昭士

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内